

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-250683

(43)Date of publication of application : 07.09.1992

(51)Int.Cl.

H05K 1/03
C08G 18/69
C08J 5/24
// H05K 3/46
C08L 75:00

(21)Application number : 03-085695

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 25.01.1991

(72)Inventor : IWAYA YOSHIKI
IKEDA TOSHIRO

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, PREPREG USING THE SAME AND COPPER-PLATED LAMINATED BOARD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a resin composition, a prepreg and a copper-plated laminated board adapted for a multilayer printed circuit board material having low permittivity, low dielectric tangent, excellent heat resistance, excellent flexibility, high drilling workability, and excellent dimensional stability.

CONSTITUTION: A thermosetting resin composition containing cyanate ester resin having an aromatic ring, a group A containing an aromatic ring, 7-20C polycyclic alicyclic group B, and substituent group D containing no independent active hydrogen group, and modified polybutadiene resin represented by a general formula Y-Z-Y (where Z is a polymer in which butadiene is one of repetitive units, Y is hydroxyl group, amino group, carboxylic group, epoxy group, maleimide group or vinyl group), a prepreg using the same composition, and a copper-plated laminated board are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-250683

(43) 公開日 平成4年(1992) 9月7日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 1/03	D	7011-4E		
C 0 8 G 18/69	N F C	7602-4J		
C 0 8 J 5/24	C F F	7188-4F		
// H 0 5 K 3/46	T	6921-4E		
C 0 8 L 75:00				

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平3-85695	(71) 出願人	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(22) 出願日	平成3年(1991) 1月25日	(72) 発明者	岩屋 嘉昭 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	池田 俊郎 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 大島 道男

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物並びにそれを用いたプレブリーグおよび銅張積層板

(57) 【要約】

【目的】誘電率、誘電正接が低く、耐熱性が良好で、しかも可撓性に優れ、ドリル加工性が高く、寸法安定性の良好な多層用のプリント配線板材料として好適な樹脂組成物、プレブリーグおよび銅張積層板の提供を目的とする。

【構成】芳香環または芳香環を含む基A、C₇～C₂₀の多環脂環基B、各々独立に活性水素基を含まない置換基Dを有するシアネートエステル樹脂と、

一般式 Y-Z-Y

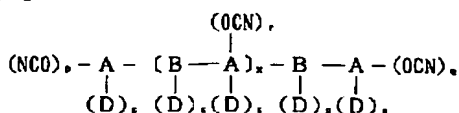
(式中、Zはブタジエンを繰り返し単位の一つとするポリマーであり、Yは水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、マレイミド基またはビニル基である。)で示される変性ポリブタジエン樹脂とを含むことを特徴とする熱硬化性樹脂組成物およびこれを用いたプレブリーグおよび銅張積層板である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕

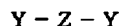
【化1】



(式中、Aは芳香環または芳香環を含む基、BはC₇～C₂₀の多環脂環基、Dは各々独立に活性水素基を含まない置換基、p、q、rは各々独立に0～3の整数であり、ただし、p、q、rの合計は2以上である。さらに、sは各々独立に0～4までの整数であり、xは0～5までの整数である。)

で示されるシアネートエステル樹脂と、一般式〔2〕

【化2】



(式中、Zはブタジエンを繰り返し単位の一つとするポリマーであり、Yは水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、マレイミド基、ビニル基、アクリロイル基またはメタアクリロイル基である。)

で示される変性ポリブタジエン樹脂とを含むことを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 無機繊維、有機繊維の織布あるいは不織布に、特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性樹脂組成物を40～70重量%含浸させてなることを特徴とするプレブリーグ。

【請求項3】 無機繊維、有機繊維の織布あるいは不織布に、特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性樹脂組成物を40～70重量%含浸させて得られたプレブリーグを積層して、表面に銅箔を貼り合わせてなることを特徴とする銅張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、コンピュータ、計測機器等に使用される多層プリント配線板材料としての熱硬化性樹脂組成物並びに該樹脂組成物を用いたプリント回路板用プレブリーグおよび銅張積層板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、コンピュータ、計測機器等に使用される多層プリント配線板用の樹脂材料としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等が用いられてきた。しかしながら、近年、高度情報化社会への移行により、処理される情報量が飛躍的に増大し、多量の情報をより高速演算処理することが要求されている。

【0003】一般に信号伝播速度Vは次式で示され、

【数1】

$$V = KC / \sqrt{\epsilon}$$

(C:光速, ϵ :誘電率, K:定数)

2

誘電率の小さいものほど高速演算処理が可能となる。従って、この信号伝播速度を向上させる目的で、プリント配線板の低誘電率化が試みられている。

【0004】従来より、低誘電率樹脂材料としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、熱硬化型ポリフェニレンオキサイド(PPO)、ポリオレフィン、ポリブタジエン等が知られている。また、上記の他に、低誘電率樹脂材料としては、主鎖に芳香族や脂環式化合物を含むシアネートエステル樹脂がある(特表昭61-500434号)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、PTFEは、熱可塑性樹脂であるがためにZ軸方向の熱膨張係数が大きく、これらを多層プリント配線板材料として用いた場合、寸法安定性、スルーホール信頼性が劣るという問題点があった。さらに、その熔融温度が250～350℃と高いため加工性に劣ること、また、銅スルーホールメッキ時においても、テトラエッチ処理という複雑な処理プロセスを必要とするなどの問題点があった。また、PPOは、塩化メチレン等に対する耐有機溶剤性、ハンダ耐熱性に劣り、かつ耐難燃性にも劣り、UL-94V0グレードのものが得られにくいといった問題点があり、多層プリント配線板用材料としては不適であった。さらに、ポリオレフィン、ポリブタジエンについては、本質的に耐熱性に欠け、使用温度が120℃以下に限定され、高速コンピュータ用としては明らかに不向きである。

【0006】さらに、前記シアネートエステル樹脂は、有機酸コバルトなどの触媒の存在下で加熱処理すると、トリアジン環構造をとり、架橋密度の高い硬化物を得ることができ、得られる硬化物は、低吸湿性で誘電率が低く、かつ耐熱性、寸法安定性にも優れているが、化学構造上、可撓性に劣り、積層板のドリル加工の際にクラックが生じてスルーホールの信頼性が低下すること、さらに多層板として使用したときにZ方向の寸法安定性がポリイミド樹脂と較べて劣るという問題点があった。

【0007】本発明の目的は、上記問題点を改良した熱硬化性樹脂組成物並びにそれを用いたプレブリーグおよび銅張積層板を提供することにある。

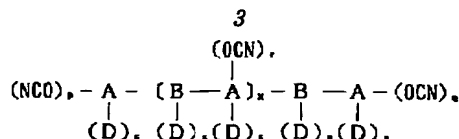
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、前記シアネートエステル樹脂に反応性のポリブタジエンを主成分とする樹脂を加えた樹脂ワニスを用いることにより、ドリル加工性と寸法安定性の改良できたプリント回路板用プレブリーグおよび銅張積層板が得られることを見出し、本発明に到った。

【0009】すなわち、本発明は、一般式〔1〕

【化3】

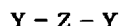
50



(式中、Aは芳香環または芳香環を含む基、BはC₇～C₂₀の多環脂環基、Dは各々独立に活性水素基を含まない置換基、p, q, rは各々独立に0～3の整数であり、ただし、p, q, rの合計は2以上である。さらに、sは各々独立に0～4までの整数であり、xは0～5までの整数である。)

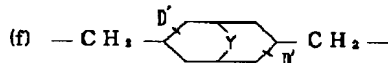
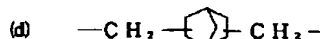
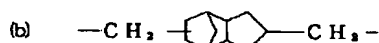
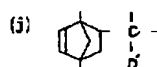
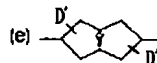
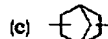
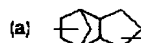
で示されるシアネートエステル樹脂と、一般式〔2〕

〔化4〕



(式中、Zはブタジエンを繰り返し単位の一つとするポリマーであり、Yは水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、マレイミド基、ビニル基、アクリロイル基またはメタアクリロイル基である。)

で示される変性ポリブタジエン樹脂とを含むことを特徴とする熱硬化性樹脂組成物、無機繊維、有機繊維の織布あるいは不織布に、特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性樹脂組成物を40～70重量%含浸させてなることを特徴とするプレブリーグ、無機繊維、有機繊維の織布あるいは不織布に、特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性樹脂組成物を40～70重量%含浸させて得られたプレブリーグを積層して、表面に銅箔を貼り合わせてなるこ*



(式中、YはCH₂, S, S=O, O=S=Oであり、D'はC₁～C₅のアルキル基である。)

〔0014〕式〔1〕において、Dは各々独立に活性水素基を含まない置換基であり、活性水素原子を含む置換基は除外される。ここで活性水素原子とは、酸素、硫黄、窒素原子に結合する水素原子を意味する。その具体例としては、水素原子、C₁～C₁₀のアルキル基、C₁～C₁₀のアルケニル基、C₁～C₅のアルキニル基、C₁～C₅のアルコキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、ハロゲン原子等であり、その中でも水素原子、C₁～C₅のアルキル基、ハロゲン原子が好ましく、水素原子、ブロム原子が特に好ましい。

〔0015〕式〔1〕において、sは0～4までの整数であり、その中でも0～1の整数が好ましく、0が特に

4

*とを特徴とする銅張積層板である。

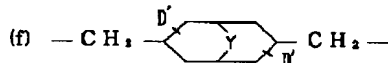
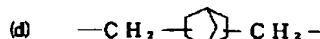
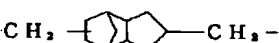
〔0010〕以下、本発明について詳細に説明する。

〔0011〕本発明に用いられる一般式〔1〕で示されるシアネートエステル樹脂としては、特表昭61-500434号によって開示されているものを用いることができる。すなわち、この特殊シアネートエステル樹脂は、従来のビスフェノールA型シアネートエステル樹脂より誘導されるポリトリアジンよりも吸湿性が低く、加水分解作用に対して著しく安定で、かつ耐熱性に優れたポリトリアジンを与えるものである。

〔0012〕式〔1〕において、Aは芳香環を含むすべての基を意味するものであり、具体的には、フェニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基、ピフェニレン基、ピナフチレン基、もしくはアルキレン基によって結合された2個以上の芳香環を含む基などであり、その中でもフェニレン基、ナフチレン基が好ましく、フェニレン基が特に好ましい。

〔0013〕また、式〔1〕において、BはC₇～C₂₀の多環脂環基を表し、これは2個以上の環を含む脂環基を意味するものであり、多環脂環基には1つ以上の二重結合または三重結合が含まれていてもよい。その具体例を列記すれば次のものがあり、中でも(a), (b), (c), (d), (e)が好ましく、特に(a)が好ましい。

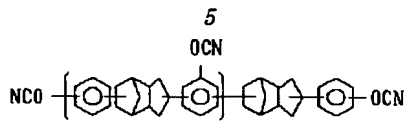
〔化5〕



好ましい。また、p, q, rは各々独立に0～3の整数であり、その中でも1が特に好ましい。ただし、p, q, rの合計は2以上になるように設定される。さらに、xは0～5までの整数であるが、式〔1〕のシアネートエステル樹脂はxが0～5までの化合物の混合物として見出されるものである。

〔0016〕式〔1〕で示されるシアネートエステル樹脂の好ましい具体例としては、次の式で示されるものであり、これはQUATREX 7187 (ダウケミカル社製)として入手しうるものである。

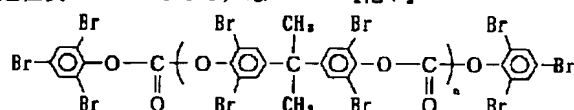
〔化6〕



【0017】しかるに、式〔1〕のシアネートエステル樹脂を触媒存在下で加熱して得られるポリトリアジンは、低吸湿性（吸水率0.5%以下）、低い誘電率（ ϵ 2.8前後）、低い誘電正接（ $\tan \delta$ 0.003前後）および高耐熱性（ T_g 250℃以上）を有するプリント配線基板を構成する樹脂として優れた特性を有するものである。

【0018】本発明において一般式〔2〕で示される変性ポリブタジエン樹脂中のZはブタジエンを繰り返し単位の一つとするポリマーであり、Yは水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、マレイミド基、ビニル基、アクリロイル基またはメタアクリロイル基である。

【0019】式〔2〕で示される変性ポリブタジエン樹脂としては、ポリブタジエン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体（SB樹脂）、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体（ブナS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン三元共重合体（ABS樹脂）などの、ブタジエンを繰り返し単位の一つとする樹脂の両末端を水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、マレイミド基、ビニル基、アクリロイル基またはメタアクリロイル基で置換したものがあり、その具体例としては末端水酸基を有するもの（出光石油化学社製Poly bd R-45HT）、末端エポキシ基を有するもの（出光石油化学社製Poly bd R-45EPT）、末端マレイミド基を有するもの（出光石油化学社製Poly bd R-45MA）、末端カルボキシル基を有するもの（宇部興産社製Hycar CTBN）、末端アミノ基を有するもの（宇部興産社製Hycar ATBN）、末端ビニル基を有するもの（日本曹達社製G-2000、宇部興産社製Hycar VTBN）、末端アクリロイル基を有するもの（日本曹達社製TE-2000）な*



（式中、nは1~20の整数である。）

【0024】これらの難燃剤は、単独あるいは混合して用いることができるが、式〔1〕のシアネートエステル樹脂と式〔2〕の化合物と難燃剤との合計量に対してBrの含有量が10~15重量%になるように調整するのが好ましい。

【0025】また、反応触媒としては、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸マンガン等の有機酸金属塩類、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、シアン酸ナトリウム、イソシアン酸ナトリウ

* などがあ

【0020】上記化合物〔1〕、〔2〕の配合比は、重量比で95:5~50:50の範囲であることが好ましい。この配合比が95:5より大きいと、硬化物としたときに可撓性に欠け、ドリル加工性、スルーホール信頼性に劣る。また、この配合比が50:50より小さいと、耐熱性が低下するのみならず、タック性が增大してプレブリーグ材料としては好ましくない。

【0021】次に、本発明の樹脂組成物を用いたプリント回路板用のプレブリーグおよび銅張積層板の製法について説明する。

【0022】プレブリーグをつくるに際しては、まずはじめに、前記式〔1〕のシアネートエステル樹脂と式〔2〕で示される変性ポリブタジエン樹脂、難燃剤および反応触媒等を有機溶剤に溶解することによってワニス（ワニス）を調製する。次いで、通常のプリント配線基板用の繊維基材として用いられているE-ガラス、D-ガラスなどの無機繊維、アラミド繊維に代表される有機繊維の織布あるいは不織布にこのワニスを含浸させたのち加熱乾燥する。この際、繊維基材へのワニスの含浸量は、乾燥後の全重量に対する樹脂固形分（式〔1〕の樹脂と式〔2〕の化合物と難燃剤とを合わせたもの）の比率が40~60重量%になるように設定するのが好ましい。プレブリーグを製造する際の加熱乾燥条件は、反応触媒の添加量によって影響されるが、例えば、加熱温度が150℃の場合には、加熱時間を3~10分程度に設定することにより、所望のプレブリーグのストロークゲルタイムを得るようにすることができる。

【0023】本プレブリーグを製造する際に用いられる難燃剤としては、ハロゲンを含む化合物であれば、いずれでもよいが、具体的には、テトラブロモビスフェノールA、ハロゲン置換された芳香族ポリカーボネートオリゴマー、例えば、次式で示されるフェノキシ末端テトラブロモビスフェノールAカーボネートオリゴマーを用いることができる。

【化7】

ム、ホウ素化ナトリウム等の金属塩、ピリジン、イミダゾール類、トリエチルアミン等の第三級アミン類、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化亜鉛等のルイス酸等を用いることができるが、特にナフテン酸コバルトやオクチル酸コバルト、オクチル酸マンガン等の有機酸金属塩類が好ましい。反応触媒の添加量は特に限定されるものではないが、例えば、有機酸コバルトを用いる場合には、所望するプレブリーグのゲルタイムに応じて、式〔1〕で示されるシアネートエステル樹脂の重量に対し金属の重量比で100~1,000ppmの範囲で配合

される。

【0026】さらに、有機溶剤としては、式〔1〕で示されるシアネートエステル樹脂や難燃剤を溶解し、反応に悪影響を与えないものであれば、特に制限はないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の極性アミド溶媒が用いられ、これらは単独あるいは混合して用いることができる。添加する有機溶剤の量は、ワニス中の固形分濃度が50~70重量%になるように調合するのが一般的である。

【0027】また、上記繊維基材としては、一般にプリント回路板の積層材料として使用されているものが利用できる。無機繊維基材としては、 SiO_2 や Al_2O_3 等を主成分とするE-ガラス、D-ガラス、C-ガラス、S-ガラス等があり、また SiO_2 を主成分とするシリカガラス等のガラス繊維の織布、不織布がある。また、有機繊維基材としては、芳香族ポリアミドを主成分とするアラミド繊維の織布あるいは不織布等がある。

【0028】そして、このようにして調製したプレブリーグを複数枚重ね、さらに、上下の両面に銅箔を重ねてこれを加熱加圧成形することにより、プレブリーグ中のシアネートエステル樹脂と式〔2〕の化合物が重合硬化して構成される絶縁基板の両面に銅箔を積層接着した銅張積層板を作製することができる。この際の成形条件は、加熱温度を170~230℃、圧力を25~50 kg/cm²、時間を1~2時間程度に設定するのが一般的である。また、成形後に220~230℃でアフターキュアする場合には、成形温度は170~180℃で十分である。

【0029】また、多層のプリント配線板を作製するには、前記の方法によって作製した銅張積層板の銅箔をエッチング加工等して回路形成することにより内層板を作製し、次いで、この内層板を複数枚の上記プレブリーグを介して重ねるとともに、最外層に銅箔を重ね、これを加熱成形することにより多層のプリント基板であるシールド板を作製することができる。このようにして得られた両面銅張積層板、シールド板については、以下公知の方法を用いてプリント配線板にすることができる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例によって詳述する。

【0031】参考例1

シリカ繊維としてAKZO (ENKA AG) 社で開発された水ガラス由来の繊維を用いてクロスを製織した。用いたヤーンの単糸本数は120本、単糸径は9.0 μm、番手は17テックスであった。次いで、ポリビニルアルコール系の糊剤をヤーンに付着し、乾燥後、糊剤付ヤーンをレピア織機にて製織した。得られたクロスを実用型焼却炉中で400℃で熱処理し、繊維表面の紡糸バインダーや糊剤を焼却除去した後、アミノシランカップリング剤 (SZ-6032, 東レシリコン社製) 溶

液中に浸漬し、140℃で加熱乾燥することにより、シランカップリング剤で処理したガラスクロスを得た。このクロスの密度は、経62本/25mm、緯64本/25mm、厚さは96 μmであった。

【0032】参考例2

D-ガラス繊維DCE270 1/0 (日本電気硝子社製、単糸本数160本、単糸径8.7 μm、番手20.6テックス)を用いてクロスを製織した。以下、参考例1と同様にしてシランカップリング剤で処理したガラスクロスを得た。このクロスの密度は、経64本/25mm、緯58本/25mm、厚さは100 μmであった。

【0033】参考例3

プリント配線基板用に一般に用いられているE-ガラス繊維225 1/0 (日本電気硝子社製、単糸本数200本、単糸径7.0 μm、番手22.4テックス)を用いてクロスを製織した。以下、参考例1と同様にしてシランカップリング剤で処理したガラスクロスを得た。このクロスの密度は、経61本/25mm、緯58本/25mm、厚さ97 μmであった。

【0034】参考例4

アラミド繊維Twaron (ENKA社製、単糸本数250本、単糸径20 μm、単糸デニール1.5)を用いてクロスを製織した後、低温プラズマ処理することによりクロスを得た。このクロスの密度は、経41本/25mm、緯31本/25mm、厚さは180 μmであった。

【0035】実施例1

一般式〔1〕で示されるシアネートエステル樹脂としてQUATREX 7187 (ダウケミカル社製) 85gと式〔11〕で示される変性ポリブタジエン樹脂としてPolybd R-45EPT (出光石油化学社製、末端エポキシ基、エポキシ当量1450) 15gとを、メチルエチルケトン (MEK) とジメチルホルムアミド (DMF) の1:1混合溶媒67gに溶解することにより、均一な樹脂組成物を得た。

【0036】次に、これに難燃剤としてのテトラプロモビスフェノールA 25gと反応触媒としてのオクチル酸コバルトとを、シアネートエステル樹脂に対してCoが重量比で600ppmになるように添加して、固形分濃度65重量%のワニスを調製した。このワニスを、参考例1で作製したガラスクロスに固形分含有率が50重量%になるように含浸し、150℃で4分間加熱乾燥することにより、プレブリーグを調製した。

【0037】次に、このプレブリーグを10枚重ねるとともに、その両面に35 μm厚の銅箔を重ね、成形温度177℃、成形圧力30 kg/cm²、成形時間60分の条件で成形した後、さらに225℃で2時間アフターキュアすることにより、両面銅張積層板を得た。

【0038】実施例2

式〔2〕で示される変性ブタジエン樹脂としてHyc a

r CTBN (宇部興産社製、末端カルボキシル基、分子量3,500) 15gを用いること以外は、実施例1と同様にして銅張積層板を得た。

実施例3

【0039】式〔2〕で示される変性ポリブタジエン樹脂として、G-2000 (日本曹達社製、末端ビニル基、分子量3,500) 15gを用いること以外は、実施例1と同様にして銅張積層板を得た。

【0040】実施例4

一般式〔1〕で示されるシアネートエステル樹脂として QUATREX 7187 (ダウケミカル社製) 85g と式〔2〕で示される変性ポリブタジエン樹脂として Poly bd R-45EPT (出光石油化学社製、末端エポキシ化物、エポキシ当量1450) 20gとを、メチルエチルケトン (MEK) とジメチルホルムアミド (DMF) の1:1混合溶媒67gに溶解することにより、均一な樹脂組成物を得た。

【0041】次に、これに難燃剤としてのフェノキシ末端テトラプロモビスフェノールAカーボネートオリゴマー (BC-58, グレートレイク社製) 25gと反応触媒としてのオクチル酸亜鉛とをシアネートエステル樹脂に対してZnが重量比で100ppmになるように添加して、固形分濃度60重量%のワニスとを調製した。このワニスを、参考例3で作製したガラスクロスに固形分含有率が50重量%になるように含浸し、150℃で5分間加熱乾燥することにより、プレプリングを調製した。

【0042】次に、このプレプリングを10枚重ねるとともに、その両面に18μm厚の銅箔を重ね、成形温度180℃、成形圧力35kg/cm²、成形時間60分の条件で成形した後、さらに220℃で1.5時間アフターキュアすることにより、両面銅張積層板を得た。

【0043】実施例5

式〔2〕で示される変性ポリブタジエン樹脂として、G-2000 (日本曹達社製、末端ビニル基、分子量3,500) 20gを用いること以外は、実施例4と同様にして銅張積層板を得た。繊維基材として参考例2で作製したガラスクロスを用いること以外は、実施例5と同様にして銅張積層板を得た。

【0044】実施例6

式〔2〕で示される変性ポリブタジエン樹脂として、Poly bd R-45HT (出光石油化学社製、末端水酸基、分子量3,000) 20gを用いること以外は、実施例4と同様にして銅張積層板を得た。

【0045】実施例7

繊維基材として参考例2で作製したガラスクロスを用いること以外は、実施例4と同様にして銅張積層板を得た。

【0046】実施例8

繊維基材として参考例4で作製したアラミドクロスを用いること以外は、実施例4と同様にして銅張積層板を得

た。

【0047】比較例1

式〔2〕の変性ポリブタジエン樹脂を使用しないで、QUATREX 7187 (ダウケミカル社製) を100gを用いること以外は、実施例1と同様にして銅張積層板を得た。

【0048】比較例2

式〔2〕の変性ポリブタジエン樹脂を使用しないで、QUATREX 7187 (ダウケミカル社製) を100g用いること以外は、実施例4と同様にして銅張積層板を得た。

【0049】以上、得られた積層板につき、次に記述した方法により積層板としての評価を行った。

【0050】(1) 誘電率および誘電正接

JIS C-6481に従い、LPインピーダンスアナライザー4194A (横河ヒューレットパツカード社製) を用いて1MHzにおける値を測定した。

【0051】(2) 曲げ強度

JIS C-6481に従い、所定サイズの試料を作製し、精密万能材料試験機2020型 (インテスコ社製) を用いて支点間50mmで測定した。

【0052】(3) ビール強度

JIS C-6481に従い、所定サイズの試料を作製し、精密万能材料試験機2020型 (インテスコ社製) を用いて測定した。

【0053】(4) 絶縁抵抗

IPC-B25に従い、375μm幅のくし型電極を作製し、パイブレイティングリードエレクトロメーターTR-84M (タケダ理研社製) を用いてDC500V印加時の絶縁抵抗を測定した。

【0054】(5) ガラス転移温度 (T_g)

粉末状の試料15mgを採取し、DSC-2C (パーキンエルマー社製) を用いて昇温速度20℃/分で測定した。

【0055】(6) 難燃性

UL-94規格に従い、垂直法により評価した。

【0056】(7) スルーホール面の内壁粗さとスルーホールの信頼性

スルーホールのドリル加工は、0.9mmφのドリルビットを用い、40,000rpmの回転数、1回転あたりの送り速度50μm/revの条件で行い、次いで、無電解メツキと電解メツキを行った。

【0057】得られたスルーホールについて、その内壁粗さは、スルーホールの断面を顕微鏡で観察することにより測定し、スルーホールの信頼性については、スルーホールの断面を顕微鏡で観察して、メツキ液のしみ込みの深さを測定することにより評価した。

【0058】(8) 熱膨張率

6mm×6mmの試料を用いて、TMA-50 (島津製作所製) により、2℃/分昇温し、50~250℃の範

用熱膨張曲線より求めた。

*【表1】

【0059】得られた結果につき表1に示した。

*

		誘電率	誘電正接	曲げ強度 (kgf/mm ²)	ビール強度 (kgf/cm)	絶縁抵抗 (Ω)	T _g (℃)	難燃性	スループット 耐熱性 (μm)	スループット 信頼性 (μm)	熱膨張率 (×10 ⁻⁵ /℃)
実 施 例	1	3.3	3.3×10 ⁻³	50	1.3	8.0×10 ¹³	252	VO	20~30	60	5
	2	3.3	3.2×10 ⁻³	48	1.4	7.0×10 ¹³	250	VO	20~30	55	5
	3	3.2	3.1×10 ⁻³	50	1.4	7.5×10 ¹³	250	VO	20~30	60	6
	4	4.0	4.0×10 ⁻³	75	1.3	6.0×10 ¹³	252	VO	20~30	60	5
	5	3.9	3.8×10 ⁻³	70	1.3	6.0×10 ¹³	250	VO	20~30	55	6
	6	4.0	4.0×10 ⁻³	75	1.4	6.5×10 ¹³	250	VO	20~30	55	6
	7	3.5	3.5×10 ⁻³	50	1.3	7.0×10 ¹³	250	VO	20~30	50	6
	8	3.8	3.8×10 ⁻³	60	1.3	5.0×10 ¹³	250	VO	20~30	60	5
比 較 例	1	3.3	3.3×10 ⁻³	50	1.2	7.0×10 ¹³	255	VO	50~70	80	7
	2	4.0	3.1×10 ⁻³	70	1.2	7.0×10 ¹³	255	VO	50~70	85	7

【0060】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、式〔1〕のシアネートエステル樹脂に式〔2〕の変性ブタジエン樹脂を配合することにより、シアネートエステル樹脂の長所である誘電率、誘電正接が

低く、耐熱性の良好な積層板をつくることができ、しかも可撓性や寸法安定性を高めることができるので、高速コンピュータ用などの多層用のプリント配線板材料として好適に使用することができる。